



OrderPatent



(19) JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09151176 A
 (43) Date of publication of application: 10.06.1997

(51) Int. Cl C07D215/06
 B01D15/00, B01J20/18

(21) Application number: 07312959
 (22) Date of filing: 30.11.1995

(71) Applicant: NIPPON STEEL CHEM CO LTD
 (72) Inventor: SENZAKI TOSHIHIDE
 NOGUCHI KATSUHIDE
 TAKAYAMA TAKESHI
 SHIRAI SHIKAORU

(54) **SEPARATION AND RECOVERY OF QUINOLINE**

(57) **Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an industrial method for efficiently separating and recovering quinoline by a simple absorption method from a quinoline-containing oil of coal tar fraction, etc.

SOLUTION: Quinoline is subjected to absorptive separation using a faujasite type zeolite as an absorbent from a quinoline-containing oil. A Y type faujasite type zeolite is preferably used as the absorbent. Quinoline can extremely efficiently be separated and recovered by a simple absorption method from quinoline-containing oil of coal tar, etc.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151176

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl.^{*}
C 07 D 215/06
B 01 D 15/00
B 01 J 20/18

識別記号 庁内整理番号

F I
C 07 D 215/06
B 01 D 15/00
B 01 J 20/18

技術表示箇所
K
B

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願平7-312959

(22) 出願日 平成7年(1995)11月30日

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社
東京都中央区新川二丁目31番1号

(72) 発明者 千崎 利英

福岡県北九州市小倉北区中井4-6-14-806

(72) 発明者 野口 勝秀

福岡県北九州市小倉北区中井4-10-3

(72) 発明者 高山 純

福岡県北九州市小倉南区大字小森397

(72) 発明者 白石 薫

山口県厚狭郡山陽町緑ヶ原団地50

(74) 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

(54) 【発明の名称】 キノリンの分離回収方法

(57) 【要約】

【課題】 コルタール留分等のキノリン含有油から、簡便な吸着法でキノリンを効率よく分離回収する工業的方法を提供する。

【解決手段】 キノリン含有油から、吸着剤としてフォージャサイト型ゼオライトを使用してキノリンを吸着分離する。吸着剤はY型フォージャサイト型ゼオライトが好ましい。

【効果】 コルタール等のキノリン含有油から、簡便な吸着法でキノリンをきわめて効率的に分離回収することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キノリン含有油からキノリンを吸着分離する方法において、吸着剤としてフォージャサイト型ゼオライトを使用することを特徴とするキノリンの分離回収方法。

【請求項2】 吸着剤が、Y型フォージャサイト型ゼオライトである請求項1に記載のキノリンの分離回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コールタール留分等のキノリン含有油から、吸着分離法によりキノリンを分離回収する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 キノリンは、医薬品、農薬等の合成原料として有用な物質である。このキノリンは、例えば、コールタール中に含有されており、沸点220～350°Cのコールタール留分中に0.5～10重量%程度含有されている。

【0003】 このようなキノリン含有油からキノリンを分離回収する方法としては、蒸留法や抽出法等が一般的であり、工業的には抽出法が実施されている。抽出法では、酸、アルカリを使用するため、設備機器の腐食対策と排水処理が必要である。

【0004】 また、他の分離技術として吸着法が知られている。例えば、吸着剤に塩化コバルト担持アルミナを使用する方法 (Khim. Prom. Ukr., 1970, 5, p53) や、アルミナを使用するカラムクロマトグラフィー法 (燃料協会誌, 1988, 67, p241) などが提案されている。しかしながら、これらの吸着分離法は、いずれも分離効率が悪く、工業的に実施するには分離効率の改善が必要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、コールタール留分等のキノリンを含む含有油から、吸着法によりキノリンを効率よく分離回収する工業的方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、キノリン含有油からキノリンを吸着分離する方法において、吸着剤としてフォージャサイト型ゼオライトを使用することを特徴とするキノリンの分離回収方法である。

【0007】 キノリン含有油としては、コールタールの沸点220～270°C留分の他、石炭の液化や熱分解等に由来する石炭液化油、石炭ガス化留出油等を蒸留して得られる沸点220～270°Cの留分があげられる。なお、フェノール類のような酸性成分やビッチのような重質分はあらかじめ除去しておくことが好ましい。

【0008】 このようなキノリン含有油は、通常、メチルナフタレン、ジメチルナフタレンを主成分とし、キノ

リンを0.5～10重量%程度含有している。このようなキノリン含有油をさらに蒸留や抽出等によりキノリンを濃縮したものであってもよいし、合成法に由来するキノリン含有油であってもよい。

【0009】 本発明で使用する吸着剤は、フォージャサイト型ゼオライトである。フォージャサイト型ゼオライトとは、次式で示される結晶性アルミノシリケートである。



ここで、Mはカチオンを示し、nはその原子価を表す。上式のフォージャサイト型ゼオライトにはX型とY型があり、X型はx=2～3であり、Y型はx=3～6で表され、yは水和の程度により異なる。

【0010】 本発明では、フォージャサイト型ゼオライトのうち、Y型フォージャサイト型ゼオライトが好ましい吸着剤である。

【0011】 本発明で使用するフォージャサイト型ゼオライトは、水素イオン、アンモニウムイオンタイプのものでもよいが、1種又は2種以上の金属イオンで置換されているものが好ましい。そして、金属イオンの置換量に限定はなく、陽イオンの一部又は全部を置換してもよい。好ましくは10%以上である。

【0012】 置換される金属イオンとしては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等の周期律表Ia族、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の周期律表IIa族、亜鉛等の周期律表IIb族、銅、銀等の周期律表Ib族、鉄、コバルト、ニッケル等の周期律表VIII族及びイットリウム、ランタン、セリウム等の希土類元素等からなる群から選ばれた1種又は2種以上の金属イオンがあげられる。

【0013】 これらの金属イオンのうち、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル、セリウム等のイオンが好ましいものとしてあげられる。

【0014】 これらのカチオンのイオン交換方法は、交換するイオンの水溶性の塩、例えば塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の水溶液とゼオライトを接触させることによって行われる。水溶液の金属イオン濃度は、金属塩の種類によって異なるが、1～10重量%程度が好ましい。その方式はバッチ式でも流通式でもよい。また、接触は必要に応じて数回繰り返し行ってもよい。このときの温度は20～100°C程度でよい。イオン交換量はイオンの種類によって異なるが、溶液の濃度、イオン交換時の温度などにより任意に設定することができる。

【0015】 本発明で使用するフォージャサイト型ゼオライトの形状は、キノリン含有油と吸着剤の接触方法により適当に選択され、圧縮成型品やスプレードライ法成型品又は粉体でもよい。

【0016】 キノリン含有油を吸着剤に接触させるとキ

ノリンが選択的に吸着されるので、脱離剤によりキノリンを回収する。かかる脱離剤としては、公知の脱離剤を使用することができ、例えば、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブロピルエーテル、アニソール等のエーテル類、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブロピル、酢酸イソブチル等のエステル類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、n-ブロピルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、たとえば、メタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブタノール等のアルコール類、アセトニトリル、又はビリジン、アルキルビリジン等があげられる。

【0017】

【発明の実施形態】本発明の方法は、公知の吸着分離技術に従って実施することができ、固定床、流動床、移動床あるいは擬似移動床等のいずれの方式でもよい。特に、工業的な分離操作としては擬似移動床による吸着分離法が好ましい。

【0018】擬似移動床による連続的吸着分離法は、複数の吸着塔を設置して、吸着、濃縮、脱離の操作をそれぞれの塔で行い、これらの塔を順次、切り換えることによって、各操作を連続して行う工業的プロセスである。

【0019】まず、キノリン含有油をフォージャサイト型ゼオライト吸着剤に接触させて、強吸着成分であるキノリンを選択的に吸着させ、一方、弱吸着成分のメチルナフタレン等をラフィネートとして分離する（吸着操作）。

【0020】ついで、メチルナフタレン等に富むラフィネートをさらに吸着剤と接触させて残存するキノリンを吸着させ、ラフィネートのメチルナフタレンを濃縮する（濃縮操作）。

【0021】さらに、吸着された強吸着成分を脱離剤によって吸着剤から脱離させ、エクストラクトとして脱離剤と共に回収する（脱離操作）。

【0022】本発明の吸着分離方法の操作条件としては、温度は室温から300°C、好ましくは、使用する脱離剤の種類や必要に応じて使用する希釈剤の種類にもよるが、50～200°C、圧力は大気圧から10MPa、好ましくは、大気圧から5MPaである。この吸着分離は気相でも液相でもよいが、操作温度を低くした方が副反応を抑制できるので、液相で行うのが好ましい。

【0023】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明する。実施例及び比較例で使用した、コールタールの蒸留で得られたキノリン含有油（以下、供給原料という）の組成（重量%）は、次のとおりであった。

| | |
|------------|-------|
| ナフタレン | 2. 6 |
| 1-メチルナフタレン | 10. 0 |
| 2-メチルナフタレン | 25. 5 |
| キノリン | 4. 5 |

| | |
|------------|-------|
| イソキノリン | 1. 1 |
| 2-メチルキノリン | 1. 0 |
| インドール | 3. 0 |
| ビフェニル | 6. 5 |
| ジメチルナフタレン類 | 6. 5 |
| その他 | 39. 3 |

【0024】実施例1

市販のNa置換Y型フォージャサイトゼオライト（シリカ/アルミナ比：5. 5. 0. 4mmの成型品）を350°Cで4時間焼成し、デシケーターの中で冷却した。この吸着剤17gを管内径8mm、長さ500mmの鋼製円筒管に充填し、吸着カラムとした。カラム温度を80°Cに保持し、カラムに展開剤として酢酸ブチルを5ml/分の速度で供給して、カラム内に酢酸ブチルを充填した。

【0025】ついで、供給原料（内部標準物質として、1. 3. 5-トリイソブロピルベンゼン2重量%添加）5ml/分の速度で30分間カラムに供給した。この際、流出液を0. 5mlから4. 0ml毎に採取し、ガスクロマトグラフィー分析を行った。その結果を、横軸に流出時間（分）、縦軸に各成分の規格化濃度を示すと、図1の破過曲線となった。図1から、キノリンと他の成分が分離していることがわかる。

【0026】さらに、供給原料の供給を停止し、続いて脱離剤として酢酸ブチルと同じ速度で供給し、40分間脱離を行った。流出液を1. 0mlから4. 5ml毎に採取し、ガスクロマトグラフィー分析を行った。その結果を、横軸に流出時間（分）、縦軸に各成分の規格化濃度を示すと、図2の破過曲線となった。

【0027】この流出液の分析値から、各成分の量と内部標準物質との相対比較により、キノリンの吸着容量を求めた。結果を表1に掲げる。

【0028】実施例2～7

実施例1と同様な実験において、展開剤及び脱離剤にアニソール、クロロベンゼン、1-ベンタノール、イソブロピルアルコール、シクロヘキサン、バラキシレンをそれぞれ使用して、吸着容量を測定した。結果を表1に掲げる。

【0029】実施例8～11

実施例1と同様な実験において、実施例1のNa置換Y型フォージャサイトゼオライトに代えて、市販のK置換Y型フォージャサイトゼオライト（シリカ/アルミナ比：5. 5. 0. 4mmの成型品）を吸着剤として使用し、展開剤及び脱離剤に酢酸エチル、酢酸ブチル、アニソール、シクロヘキサンをそれぞれ使用して、吸着容量を測定した。結果を表1に掲げる。

【0030】比較例

実施例1と同様な実験において、実施例1のNa置換Y型フォージャサイトゼオライトに代えて、市販のNa置換A型ゼオライト（4A）を吸着剤として使用して、吸着容量を測定した。結果を表1に掲げる。

【0031】

【表1】

| 実施例 番号 | 吸着剤 (ゲル) | 展開剤 脱離剤 | キノリン吸着容量 (mg/g-ゲル) |
|-----------|-------------|-------------|-----------------------|
| 1 | NaY型 | 酢酸ブチル | 101.6 |
| 2 | NaY型 | アニソール | 124.4 |
| 3 | NaY型 | クロロベンゼン | 110.6 |
| 4 | NaY型 | 1-ペンタノール | 115.2 |
| 5 | NaY型 | イソプロピルアルコール | 82.2 |
| 6 | NaY型 | シクロヘキサン | 97.0 |
| 7 | NaY型 | パラキシレン | 93.4 |
| 8 | KY型 | 酢酸ブチル | 146.8 |
| 9 | KY型 | 酢酸エチル | 180.4 |
| 10 | KY型 | アニソール | 133.0 |
| 11 | KY型 | シクロヘキサン | 148.6 |
| 比較例 | NaA型 | 酢酸ブチル | 13.4 |

*【0032】

【発明の効果】本発明の方法によれば、コルタール留分等のキノリン含有油から、簡便な吸着法で、キノリンを効率的に分離回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 流出液中の各成分の規格化濃度と流出時間の関係を示す図

【図2】 流出液中の各成分の規格化濃度と流出時間の関係を示す図

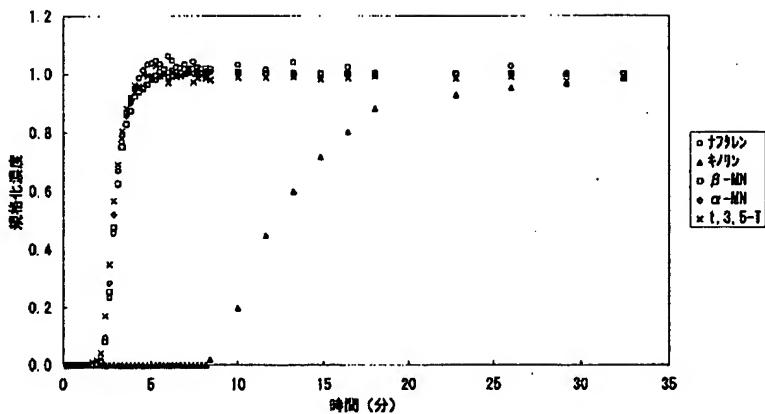
10

20

30

*

【図1】



【図2】

